

VINYL ETHER AND FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER OBTAINED FROM SAID ETHER

Publication number: JP1110645

Publication date: 1989-04-27

Inventor: YOSHIMURA TATSUSHIRO; TOMIHASHI NOBUYUKI;
TERADA TSUTOMU; YAMANA MASAYUKI; NAKAI
KAZUHIRO; ARAKI TAKAYUKI

Applicant: DAIKIN IND LTD

Classification:

- international: C07C69/74; C07C69/01; C08F14/18; C08F16/14;
C08F214/18; C08F216/14; C07C69/01; C07C69/00;
C08F14/00; C08F16/00; C08F214/00; C08F216/00;
(IPC1-7): C07C69/01; C07C69/74; C08F214/18;
C08F216/14

- european:

Application number: JP19880047285 19880229

Priority number(s): JP19880047285 19880229; JP19870189591 19870729

[Report a data error here](#)

Abstract of JP1110645

NEW MATERIAL:A compound shown by formula I (R<1> is 2-10C bifunctional aliphatic group; R<2> is bifunctional organic group such as alkylene, alkenylene, cycloalkylene, cycloalkenylene or group shown by formula II; M is compound containing alkali metal, N or P and monofunctional basic compound having 6-12pKa; n is 0 or 1). **USE:**A comonomer for fluorine-containing copolymers. Prepared copolymers have excellent hydrophilic nature, pigment dispersibility, adhesivity to substrate and are useful for coating compounds. **PREPARATION:**A hydroxyalkyl vinyl ether shown by formula III is reacted with a dibasic acid anhydride shown by formula IV and an alkali metallic compound or a monofunctional basic compound (preferably tertiary amine) containing N or P and having 6-12pKa at 0-50 deg.C to give a compound shown by formula I. A ketone is preferable as a solvent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平1 - 1.10645

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成1年(1989)4月27日

C 07 C 69/01

8018-4H

69/74

Z-6917-4H

C 08 F 214/18

MKK

7602-4J ✖

審査請求 未請求 請求項の数 14 (全15頁)

⑤発明の名称 **ビニルエーテルおよびそれからえられる含フツ素共重合体**

②特 照 63-47285

②出 願 昭63(1988)2月29日

優先權主張 ⑫昭62(1987)3月10日⑬日本(JP)⑭特願 昭62-54690

⑦発 明 者 吉 村 達 四 郎 大阪府高槻市安岡寺町1-28-3

⑦発 明 者 富 橋 信 行 大阪府高槻市桜ヶ丘北町10-28

⑦発明者 寺田 勉 大阪府高槻市塚原1丁目7-15-203

⑦発 明 者 山 名 雅 之 大阪府大阪市旭区新森 4-12-17

⑦発 明 者 中 井 和 弘 大阪府摂津市一津屋2-21-21

⑦發明者 荒木 孝之 大阪府門真市月出町1番17号

⑦出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

⑦代理人 弁理士 朝日奈 宗太 外1名

最終頁に続く

明 細 費

1 発明の名称

ビニルエーテルおよびそれからえられる含フッ素共重合体

2 特許請求の範囲

1 式(1):



〔式中、 R^1 は炭素原子数2～10の2価の脂肪族基、 R^2 は2価の有機基、 M はアルカリ金属、またはチッ素原子もしくはリン原子を含有する化合物であってその pK_a が5～12である1官能性の塩基性化合物、 n はアルカリ金属のばあいのみ、その他は1を示す〕で表わされるビニルエーテル。

2 アルカリ金属がNa、KまたはLiである請求項1記載のビニルエーテル。

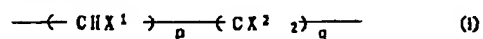
3 塩基性化合物が pK_a 8 ~ 11 のものである請求項 1 記載のビニルエーテル。

4 塩基性化合物がアンモニア、アミン類またはフォスフィン類である請求項1記載のビニルエーテル。

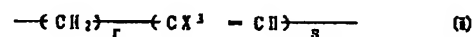
5 塩基性化合物が第3アミン類である請求項4記載のビニルエーテル。

6 R^2 が 2 価の炭化水素基である請求項 1 記載のビニルエーテル。

7 R^1 が式 (I) :



〔式中、 X^1 は水素原子または炭素原子数 1～3 のアルキル基、 X^2 は水素原子または炭素原子数 1～3 のアルキル基、 p および q は 0 または 1～11 の整数（ただし、同時に 0 であることはない）を示す〕で表わされる基、式(9)：

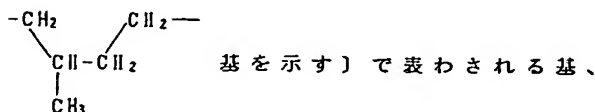
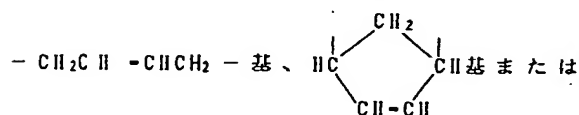


〔式中、 r は 0 または 1 ~ 3 の整数、 s は 1 ~ 3 の整数、 X^1 は水素原子または炭素原子

数 1 ~ 3 のアルキル基を示す) で表わされる基、式 (w) :



[式中、R⁷ は $\text{—(CHX}^4\text{)—}_t$ 基 (ただし、X⁴ は水素原子または炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基、t は 1 ~ 4 の整数である)、



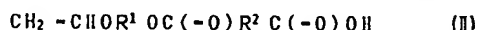
式 (v) :



[式中、R⁶ は $\text{—CHX}^5\text{—}_u$ 基 (ただし、X は水素原子または炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基、u は 3 ~ 4 の整数である) または

官能性の塩基性化合物、n はアルカリ金属のばあいのみ 0、その他は 1 を示す)

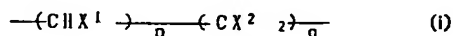
で表わされるビニルエーテルと、式 (II) :



(式中、R¹ および R² は前記と同じ) で表わされるビニルエーテルとからなり、式 (I) で表わされるビニルエーテルが式 (II) で表わされるビニルエーテルの 1 モル % 以上含有されてなるモノマー組成物。

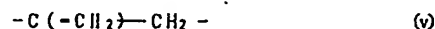
9 式 (I) で表わされるビニルエーテルを式 (II) で表わされるビニルエーテルの 5 モル % 以上含有している請求項 8 記載の組成物。

10 R² が式 (i) :

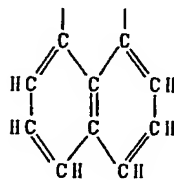


[式中、X¹ は水素原子または炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基、X² は水素原子または炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基、p および q は 0 または 1 ~ 11 の整数 (ただし、同時に 0 であることはない) を示す] で表わされる基、

$\text{(CX}^6\text{—CX}^7\text{)—}_v$ 基 (ただし、X⁶ および X⁷ は同一または異なり水素原子または炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基、v は 2 ~ 3 の整数である) を示す] で表わされる基、式 (w) :



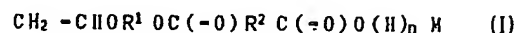
で表わされる基または式 (v) :



(v)

で表わされる基である請求項 6 記載のビニルエーテル。

8 式 (I) :



(式中、R¹ は炭素原子数 2 ~ 10 の 2 価の脂肪族基、R² は 2 価の有機基、M はアルカリ金属、またはチッ素原子もしくはリン原子を含有する化合物であってその pKa が 6 ~ 12 である 1

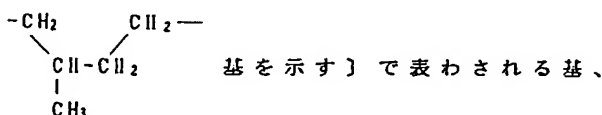
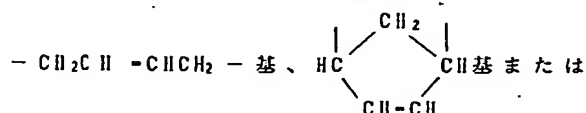
式 (v) :



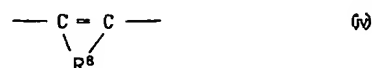
(式中、r は 0 または 1 ~ 3 の整数、s は 1 ~ 3 の整数、X³ は水素原子または炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基を示す) で表わされる基、式 (w) :



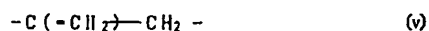
(式中、R⁷ は $\text{—(CHX}^4\text{)—}_t$ 基 (ただし、X⁴ は水素原子または炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基、t は 1 ~ 4 の整数である)、



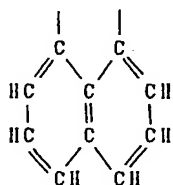
式 (v) :



(式中、 R^5 は $(-CHX^5-)_u$ 基(ただし、 X は水素原子または炭素原子数1~3のアルキル基、 u は3~4の整数である)または $(CX^6-CX^7-)_v$ 基(ただし、 X^6 および X^7 は同一または異なり水素原子または炭素原子数1~3のアルキル基、 v は2~3の整数である)を示す)で表わされる基、式(v):



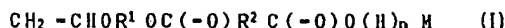
で表わされる基または式(v):



60

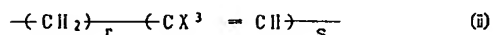
で表わされる基である請求項8記載の組成物。

11 式(i):



(式中、 R^1 は炭素原子数2~10の2価の脂肪族基、 R^2 は2価の有機基、 M はアルカリ金属、

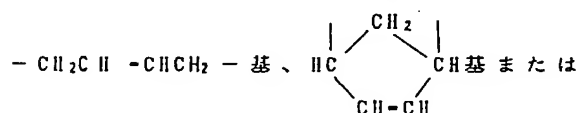
~3のアルキル基、 X^2 は水素原子または炭素原子数1~3のアルキル基、 p および q は0または1~11の整数(ただし、同時に0であることはない)を示す)で表わされる基、式(v):



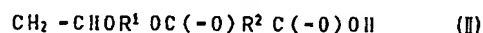
(式中、 r は0または1~3の整数、 s は1~3の整数、 X^3 は水素原子または炭素原子数1~3のアルキル基を示す)で表わされる基、式(v):



(式中、 R^7 は $(-CHX^4-)_t$ 基(ただし、 X^4 は水素原子または炭素原子数1~3のアルキル基、 t は1~4の整数である)、



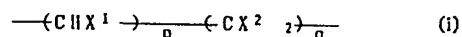
またはチッ素原子もしくはリン原子を含有する化合物であってその pK_a が6~12である1官能性の塩基性化合物、 n はアルカリ金属のばいのみ0、その他は1を示す)で表わされるビニルエーテルまたはこれと式(ii):



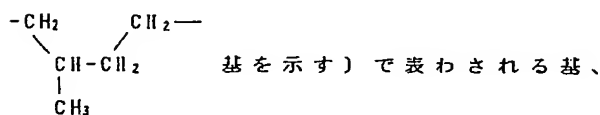
(式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ)で表わされるビニルエーテルとの混合物であって式(ii)で表わされるビニルエーテルを式(ii)で表わされるビニルエーテルの1モル%以上含有するモノマー組成物と、フルオロオレフィンとを共重合させてえられる含フッ素共重合体。

12 前記ビニルエーテル混合物が式(i)で表わされるビニルエーテルを式(ii)で表わされるビニルエーテルの5モル%以上含有している請求項11記載の含フッ素共重合体。

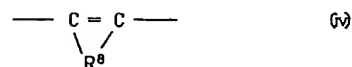
13 R^2 が式(i):



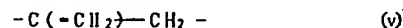
(式中、 X^1 は水素原子または炭素原子数1



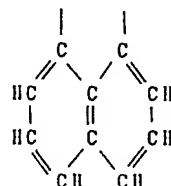
式(v):



(式中、 R^8 は $(-CHX^5-)_u$ 基(ただし、 X は水素原子または炭素原子数1~3のアルキル基、 u は3~4の整数である)または $(CX^6-CX^7-)_v$ 基(ただし、 X^6 および X^7 は同一または異なり水素原子または炭素原子数1~3のアルキル基、 v は2~3の整数である)を示す)で表わされる基、式(v):



で表わされる基または式(v):



60

で表わされる基である請求項11または12記載の含フッ素共重合体。

14 フルオロオレフィンがテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデンおよびフッ化ビニルよりなる群から選ばれたものである請求項11記載の含フッ素共重合体。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、フッ素樹脂塗料の原料などとして有用なカルボン酸塩を有する新規ビニルエーテル、それを含むモノマー組成物およびそれからえられる含フッ素共重合体に関する。

〔従来技術およびその課題〕

カルボキシ基を有するビニルエーテルとフルオロオレフィンを共重合させると、カルボキシ基を有するフッ素樹脂を製造することができるが、カルボキシ基を有するビニルエー

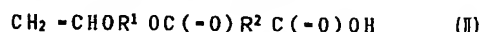
テルは合成が困難である。たとえば、ヒドロキシアルキルビニルエーテルと二塩基性酸無水物を反応させて（ハーフエステル化）カルボキシ基を有するビニルエーテルを合成しようとしても、カルボキシ基とビニル基が反応して分子内で環化してしまい、目的物をうることができない。

したがって、カルボキシ基を含有する含フッ素共重合体は、たとえばヒドロキシル基を含有するビニルエーテルとフルオロオレフィンとの共重合体を製造し、ついで共重合体に含有されるヒドロキシル基と二塩基性酸無水物を反応（ハーフエステル化）させる方法（特公昭61-49323号公報参照）によってえている。しかし、この方法では共重合ののちハーフエステル化を行なうので、共重合の溶媒として二塩基性酸無水物と反応する安価なアルコール類などを使用し難いという問題がある。

本発明者らは、カルボキシ基を含有するビニルエーテルの製法について鋭意検討した結果、

および

(2) ビニルエーテル(I)と式(II)：



（式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ）で表わされる遊離のカルボキシ基を有するビニルエーテル（以下、ビニルエーテル(II)という）とからなり、ビニルエーテル(I)がビニルエーテル(II)の1モル%以上含有されてなるモノマー組成物

および

(3) ビニルエーテル(I)、または前記モノマー組成物とフルオロオレフィンとを共重合させてえられる含フッ素共重合体に関するものである。

〔作用〕

本発明のビニルエーテル(I)が環化しない理由は、つぎのように推定される。

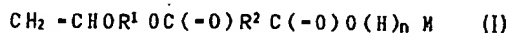
すなわち、遊離のカルボキシ基を有するビニルエーテル(II)は、カチオン反応性に富みそのカルボキシ基から生じた H^+ の作用により、

ヒドロキシアルキルビニルエーテルと二塩基性酸無水物を反応させる際、塩基性化合物を系内に存在させておくと分子内環化反応が生じず、えられたビニルエーテルのカルボキシ基が塩基性化合物の塩の形をとることにより安定性が向上し、しかもフルオロオレフィンと共重合させるばあいには収率が格段に向上することを見出し、本発明に達したものである。

〔課題を解決するための手段〕

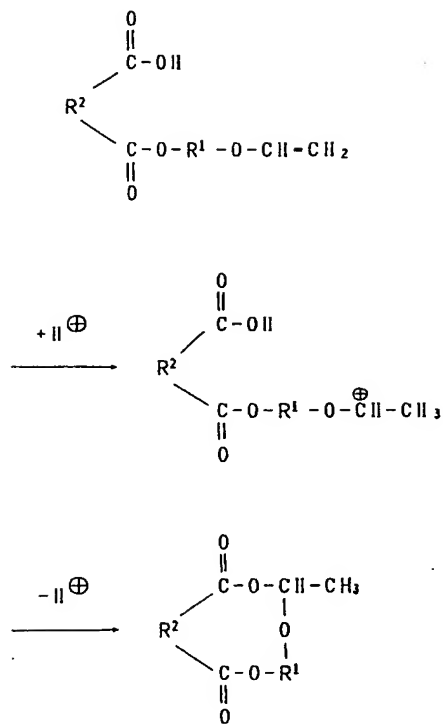
本発明は、

(1) 式(I)：

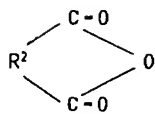


（式中、 R^1 は炭素原子数2～10の2価の脂肪族基、 R^2 は2価の有機基、 M はアルカリ金属、またはチッ素もしくはリン原子を含有する化合物であってその pK_a が6～12である1官能性の塩基性化合物、 n はアルカリ金属のばあいのみ0、その他は1を示す）で表わされるカルボキシ基が塩の形のビニルエーテル（以下、ビニルエーテル(I)という）

つぎの反応式：



②式：

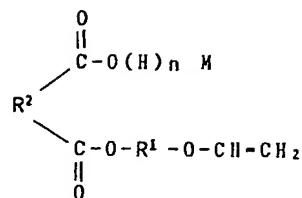


(式中、 R^2 は前記と同じ) で表わされる二塩基性酸無水物、および

③アルカリ金属化合物またはチッ素原子もしくはリン原子を含有する化合物であってその pK_a (水中 25°C における酸解離指数) が $6 \sim 12$ の 1 官能性の塩基性化合物 (以下、両者を区別しないときは単に塩基③という) を反応させることによりえられる。

この製法の原料であるヒドロキシアルキルビニルエーテルの具体例としては、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシ-n-プロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-iso-プロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルエチルビ

ニルエーテルから環化する。しかし、カルボキシル基が塩の形になっているビニルエーテル(I)では、



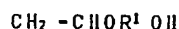
(式中、 R^1 、 R^2 、 M および n は前記と同じ) の形で安定となる。

なお、ビニルエーテル(I)と(II)との混合物においてビニルエーテル(I)が 1 モル % 以上存在すると安定である理由はビニルエーテル(I)の緩衝効果により H^+ の系内濃度が低下するためであると推定される。

〔好ましい実施態様〕

本発明のビニルエーテル(I)は、

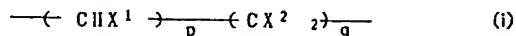
①式：



(式中、 R^1 は前記と同じ) で表わされるヒドロキシアルキルビニルエーテル、

ニルエーテル、2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、3-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、2-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、4-ヒドロキシベンゾキシビニルなどをあげることができる。

二塩基性酸無水物およびビニルエーテル(I)または(II)に含有される R^2 としては、式(i)：



(式中、 X^1 は水素原子または炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基、 X^2 は水素原子または炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基、 p および q は 0 または 1 ~ 11 の整数 (ただし、同時に 0 であることはない) を示す) で表わされる基、式(ii)：

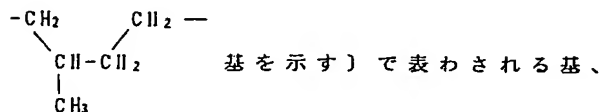
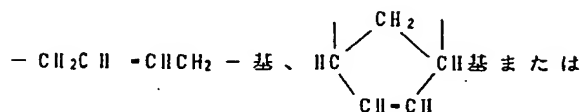


(式中、 r は 0 または 1 ~ 3 の整数、 s は 1 ~ 3 の整数、 X^3 は水素原子または炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基を示す) で表わされる基、式

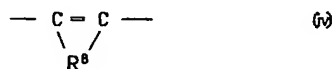
例:



(式中、 R^7 は $\text{—(CH}_2\text{X}^4\text{)—}_t$ 基 (ただし、 X^4 は水素原子または炭素原子数 1～3 のアルキル基、 t は 1～4 の整数である)、



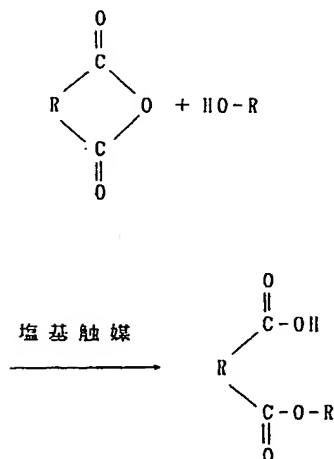
式(5):



(式中、 R^8 は $\text{—(CH}_2\text{X}^5\text{)—}_u$ 基 (ただし、 X は水素原子または炭素原子数 1～3 のアルキル基、 u は 3～4 の整数である) または $\text{—CX}^6\text{—CX}^7\text{—}_v$ 基 (ただし、 X^6 および

クロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、無水1-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、シクロペンタジエンと無水マレイン酸のディールス-アルダー反応による付加物などをあげることができる。

一般に、ヒドロキシル化合物と二塩基性酸無水物との反応は塩基性触媒の存在下に、次式に従って進行する。

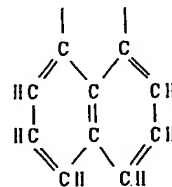


このばあい、90%以上の収率で目的物をうるには高々0.5モル% (二塩基性酸無水物基準)

X^7 は同一または異なり水素原子または炭素原子数 1～3 のアルキル基、 v は 2～3 の整数である) を示す] で表わされる基、式(6):



で表わされる基または式(7):



(7)

で表わされる基などをあげることができる。

二塩基性酸無水物の具体例としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水フタル酸、無水アジピン酸、無水グルタル酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水1,8-ナフタル酸、無水シトラコン酸、無水1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、無水4-メチル-1,2-ヘキサンジカルボン酸、無水 cis-4-シ

の塩基を使用すれば充分である。しかしながら、本発明者らの研究によればヒドロキシル化合物としてカチオン反応性に富むヒドロキシビニルエーテルを使用するばあい、反応は後述するごとく、塩基が存在しなければ目的物がえられず、また0.5モル%程度では目的物の収率は低く、しかも安定性がわるいため重合用モノマーとして適さない。

しかし、前記の塩基③を1モル%以上存在させることにより収率は90%を超え、しかもえられる生成物も安定となり、収率の低下は防ぐことができる。その理由は、塩基③がカルボキシル基とビニル基の反応を防ぎ、かつ前記したごとく生成したビニルエーテル(II)の環化を防いでいるものと考えられる。なお、塩基③はカルボキシル基と化学量論的に反応するが、前記のごとく反応系内に酸無水物②に対して1モル%以上存在すればよく、そのばあいビニルエーテル(II)と(III)の混合物がえられる。

また、本発明のビニルエーテル(I)はビニルエ

ーテル(II)と(III)との混合物に塩基③を加え、ビニルエーテル(III)と反応させることによってもえられる。後添加する塩基③は反応の際に存在させた塩基と同一でも異なってもよい。このばあいにもビニルエーテル(III)のカルボキシル基と塩基③とは化学量論的に反応する。

塩基③としては前記のごとくアルカリ金属化合物と特定の1官能性の塩基性化合物が用いられる。

アルカリ金属化合物としては、Li、KまたはNaの化合物が好ましく、たとえば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラートなどがあげられる。

特定の1官能性の塩基性化合物は、前記のごとくチッ素原子またはリン原子を含有する化合物であって、そのpKaが6~12、好ましくは8~11の塩基性化合物である。pKaがこの範囲にあるものは塩形成物能が高く、ビニルエーテル

(II)の安定化作用が大きい。すなわち、二塩基性酸無水物②のカルボン酸よりも高いpKaを有するものが高い塩形成能を有し、特に対応するカルボン酸よりも3~8高いpKaを有するものが好ましい。好適な1官能性の塩基性化合物としてはアンモニア、アミン類、フォスフィン類などがあげられ、特に第3アミン類が好ましい。アミン類の具体例としては、たとえばメチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、1,2-ジメチルプロピルアミン、2-エチルヘキシルアミン、トリデシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-イソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジ-イソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、N-メチルブチルアミン、N-エチルブチルアミン、N,N-ジメチルエチルアミン、N,N-ジメ

チルイソプロピルアミン、N,N-ジメチルテトラデシルアミン、N,N-ジメチルオクタデシルアミン、2-メトキシエチルアミン、3-エトキシエチルアミン、シクロヘキシルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシフェニルエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ピロリジン、ピペリジン、1-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、モルホリンなどがあげられる。

フォスフィン類の具体例としては、たとえばトリメチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン、トリプロピルフォスフィン、トリブチルフォスフィン、トリオクチルフォスフィン、トリラウリルフォスフィン、トリステアリルフォスフィン、ジメチルフォスフィン、ジエチルフォスフィン、ジブチルフォスフィン、ジオクチルフォスフィン、ジラウリルフォスフィンのご

ときジ-もしくはトリアルキルフォスフィン類；トリス(3-ヒドロキシプロピル)フォスフィン、トリス(2-シアノエチル)フォスフィン、トリス(2-メトキシエチル)フォスフィン、トリス(2-クロロエチル)フォスフィン、トリス(2-メトキシカルボニル)フォスフィン、トリス(2-(2-ジメチルアミノエトキシ)カルボニル)フォスフィン、トリス(2-エトキシカルボニル)フォスフィン、ビス(3-ヒドロキシプロピル)フォスフィン、ビス(2-シアノエチル)フォスフィンのごときジ-もしくはトリ-置換アルキルフォスフィン類；ジシクロペンチルフォスフィン、ジシクロヘキシルフォスフィン、トリシクロペンチルフォスフィン、トリシクロヘキシルフォスフィンのごとき脂環式フォスフィン類；トリフェニルフォスフィン、トリス(4-メチルフェニル)フォスフィン、ジフェニルフォスフィン、ビス(4-メチルフェニル)フォスフィンのごときジ-もしくはトリアリールフォスフィン類；トリベンジルフォスフィン、トリフェネ

チルフォスフィン、ジベンジルフォスフィン、ジフェネチルフォスフィンのごときジ-もしくはトリ-アラルキルフォスフィン類；テトラメチレンフォスフィン、テトラメチレン-メチルフォスフィンなどの環内にリン原子を有するフォスフィン類；ジフェニルメチルフォスフィン、ジフェニルエチルフォスフィン、フェニルジエチルフォスフィンのごときリン原子に互いに異なる2種または3種の有機基が結合したフォスフィン類などがあげられ、特にトリブチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィンが好ましい。

反応温度は、通常 -80～100℃、好ましくは0～50℃である。溶媒は、通常使用するが、使用しなくても実施できる。溶媒は、二塩基性酸無水物と反応するアルコール類を除き使用することができるが、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類が、原料の反応性の低下、反応混合物の着色などをもたらさないのが好ましい。塩基③の使用量は、

フルオロオレフィンとしては、たとえばテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニルなどをあげることができる。

本発明において、ビニルエーテル(I)、(II)とフルオロオレフィンの反応モル比は、通常、ビニルエーテル/フルオロオレフィン＝0.1～80/20～99.9である。

水溶性塗料として含フッ素共重合体を使用するばあい、この共重合体の水溶性を良好にするうえで、ビニルエーテル(II)、(III)は5～60モル%含有されていることが好ましく、これのカルボキシル基は30%以上中和されていることがさらに好ましい（電着塗装のばあい）。中和に用いる化合物としては前記塩基③で例示したものがあげられる。

含フッ素共重合体を有機溶剤に溶解し、いわゆる溶剤型塗料として使用するばあい、ビニルエーテル(I)、(II)の含有量は、基材との密着性の

前記②の二塩基性酸無水物に対して、通常

0.01～1.2、好ましくは0.05～1.0（ただし、モル比）である。

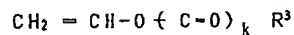
本発明はさらに前記ビニルエーテル(I)とビニルエーテル(II)とからなる組成物に関する。前記のごとく、ビニルエーテル(II)は極めて不安定であり急速に分子内環化してしまうため、モノマーとして使用するばあいの安定性、とくに保存安定性が問題である。しかしながら、ビニルエーテル(I)をビニルエーテル(II)の1モル%以上、好ましくは5モル%以上共存させることによりビニルエーテル(II)の安定性も格段に向上する。

かかる組成物は前記ビニルエーテル(I)の製造によってえられる反応生成物そのものとしてえられ、また反応生成物に塩基③を加えることによってもえられる。

さらに本発明はビニルエーテル(I)またはビニルエーテル(II)および(III)とフルオロオレフィンとを共重合してえられる含フッ素共重合体に関する。

点で1～15モル%が好ましく、顔料分散性の点で2～10モル%が好ましい。

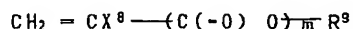
前記含フッ素共重合体には、ビニルエーテルとフルオロオレフィンのほかに、他種のエチレン性不飽和化合物を含フッ素共重合体に対し80モル%以下の量比で含有させることができる。他種のエチレン性不飽和化合物としては、たとえば式：



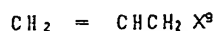
（式中、 R^3 は炭素原子数1～17の脂肪族基、脂環式基または炭素原子数1～20のフルオロアルキル基、 k は0または1を示す）で表わされるアルキルビニルエーテルまたはビニルエステルがあげられ、具体例としては、たとえばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、 n -プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、 n -ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、 t -ブチルビニルエーテル、 n -ペンチルビニルエーテル、 n -ヘキシルビニルエーテル、 n -オクチルビニルエーテル、2-エチル

ヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル、2,2,2-トリフルオロエチルビニルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルビニルエーテル、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルビニルエーテル、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルビニルエーテル、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチルビニルエーテル、酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニルエステル、酪酸ビニルエステル、ピバリン酸ビニルエステル、カブロン酸ビニルエステル、ラウリン酸ビニルエステル、ラウリン酸ビニルエステル、パーサチック酸ビニルエステル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルエステルなどがあげられる。

さらに式：



(式中、 X^8 は水素原子、塩素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基、 R^9 は水素原子、塩素原子、炭素原子数1～17の脂



(式中、 X^9 は塩素原子、水酸基または炭素原子数1～8の脂肪族オキシ基を示す)で表わされる化合物も使用でき、具体例としてはたとえばアリルアルコール、アリルクロライド、アリルメチルエーテル、アリルイソプロピルエーテル、アリルオクチルエーテルなどがあげられる。

また要すれば、共重合時に少量の多価金属(たとえばMg、Ca、Zn、Alなど)または多官能性のチッ素原子もしくはリン原子含有化合物(たとえばアルキルジアミン、アルキルトリアミンなどのポリアミン類、アルキルジフォスフィン、アルキルトリフォスフィンなどのポリフォスフィン類)とビニルエーテル(II)との塩からなるジビニルエーテルやトリビニルエーテルなどを共重合成分として存在させることもでき、このばあいには部分ゲル化により澱消しなどの用途に用いることができる。

本発明を実施する際、乳化重合、懸濁重合、溶液重合などを採用することができる。

脂肪族基、ヒドロキシル基を有する炭素原子数1～17の脂肪族基、炭素原子数3～17の脂環式基または炭素原子数1～20のフルオロアルキル基、 m は0または1を示す)で表わされる化合物があげられ、具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、スチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソブチルアクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル- α -フルオロアクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロペンチル- α -トリフルオロメチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,15-ノナコサフルオロペンタデカアクリレート、2-ヒドロキシプロピル- α -クロロアクリレート、オクチル- α -クロロアクリレート、オクタデシルアクリレートなどがあげられる。

また、式：

重合温度は、開始剤や溶媒の種類に応じて適宜変更することができるが、いずれの重合方法でも、通常-20～150℃、好ましくは5～95℃である。反応圧力も適宜選択可能であるが、通常0～50kg/cm²である。これらの重合溶媒としては、トリクロロトリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタンなどのハロゲン化炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、モノグリム、ジグリムなどのグリコールエーテル類、水などをあげることができる。

重合開始剤としては、たとえば過硫酸塩(過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなど)、過硫酸塩と亜硫酸塩(亜硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウムなど)または酸性亜硫酸塩(酸性亜硫

酸カリウム、酸性亜硫酸ナトリウムなど）からなるレドックス系開始剤、有機過酸化物（ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシブチレート、ベンゾイルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイドなど）、アゾ化合物（アゾビスイソブチロニトリルなど）などをあげることができる。開始剤の使用量は、通常使用する全単量体に対し 0.001 ~ 5 重量%、好ましくは 0.05 ~ 2.0 重量%である。

本発明の製法の操作方式に関しては、特に制限はなく、回分式、半連続式、連続式などの方式が採用可能である。

つぎに本発明を実施例に基づいて説明するが、
本発明はかかる実施例のみに限定されるもの
ではない。

〔實施例〕

实施例 1

1000ml のフラスコに無水1,2-シクロヘキサンジカルボン酸（酸無水物） 154 g （ 1.0モル）

25.3-25.6 (d)、62.8(e)、173.3(f)、
42.9(g)、27.4(h)、24.4(i)、43.5(j)、
176.2(k)、44.9(l)、9.1(m)

实施例 2 ~ 5

実施例 1 の無水 1,2-シクロヘキサジカルボン酸に代えて下記の酸無水物を使用したほかは実施例 1 と同様の手順で本発明のビニルエーテル (I) を製造した。FT-NMR 分析の結果を共に記す。

(实施例 2)

酸無水物：無水マレイン酸（98.0 g = 1.0モル）

本発明のビニルエーテル(I)：

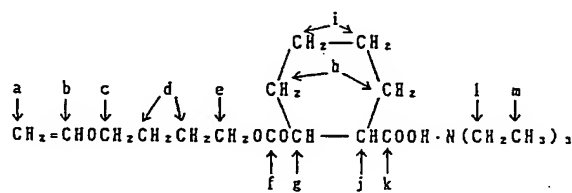


δ (ppm) - 86.1(a)、152.2(b)、67.7(c)、
26.2-29.8 (d)、63.2(e)、168.5(f)、
136.2(g)、141.2(h)、171.0(i)、

およびアセトン 40 g からなる溶液を入れ、トリ
エチルアミン（塩基：pKa = 10.72） 101 g
（1.0モル）を添加し、磁気攪拌機で5分間攪
拌した。

この混合物を氷水で 0 ~ 10℃ になるように冷却しながら、ヒドロキシブチルビニルエーテル 116 g (1.0 モル) を 2 g / 分の割合で滴下した。

反応混合物についてフーリエ変換核磁気共鳴分析(FT-NMR、 ^{13}C 、テトラメチルシラン標準)を行ない、下記の本発明のビニルエーテル(I)がほぼ100%の収率で生成していることを確認した。各炭素原子(a~mの符号を付す)のケミカルシフトを示す。

 δ (ppm) = 85.6 (a), 151.5 (b), 67.2 (c),

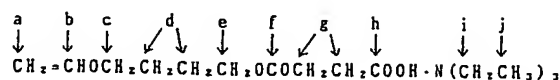
46.1(j)、10.0(k)

收率：100%

(实施例 3)

酸無水物：無水コハク酸 (100.0 g = 1.0モル)

本発明のビニルエーテル(I)：

 δ (ppm) = 86.2 (a), 152.2 (b), 67.7 (c),

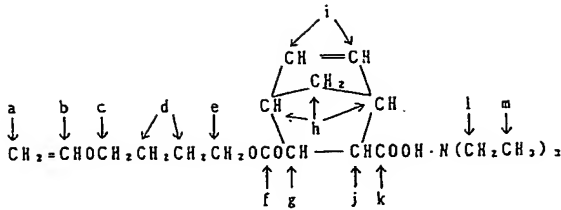
25.8-26.1 (d)、63.8(e)、172.8(f)、
31.2(g)、175.7(h)、45.7(i)、9.8(j)

收率：100%

(实施例 4)

酸無水物：無水マレイン酸とシクロペンタジ
エンのディールス-アルダー反応
による付加物（164.0 g = 1.0モ
ル）

本発明のビニルエーテル(I)：



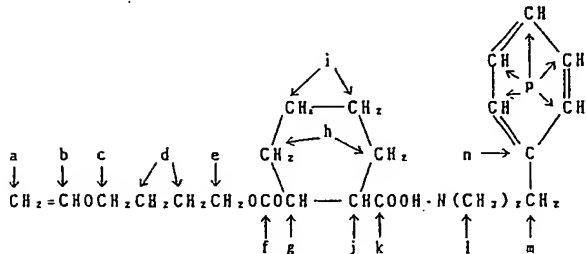
δ (ppm) = 86.1(a)、152.2(b)、67.8(c)、
25.7-26.3 (d)、63.3(e)、172.8(f)、
46.4-50.6 (g, h, j)、134.4-135.0
(i)、175.1(k)、45.6(l)、10.1(m)

収率：100%

(実施例 5)

酸無水物：無水4-メチル-1,2-シクロヘキサ
ンジカルボン酸 (168.0 g = 1.0
モル)

本発明のビニルエーテル(I)：



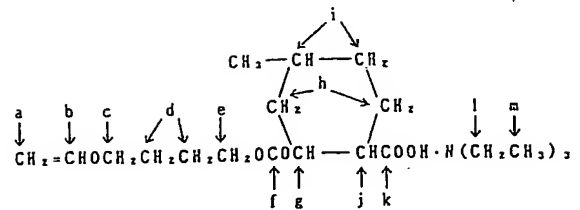
δ (ppm) = 86.1(a)、151.8(b)、67.4(c)、
25.7-25.9 (d)、63.4(e)、173.5(f)、
43.6(g)、27.6(h)、24.2-24.7 (i)、
43.6(j)、176.7(k)、43.1(l)、62.1(m)
135.4(n)、127.9-130.1(p)

収率：100%

(実施例 7)

塩基：トリブチルアミン (185 g : 1.0モル)

本発明のビニルエーテル(I)：



δ (ppm) = 85.8(a)、151.9(b)、67.4(c)、
25.6-26.0 (d)、63.0(e)、176.3(f)、
22.7-33.1 (g, h, i, j)、173.5(k)、
45.2(l)、9.4(m)

収率：100%

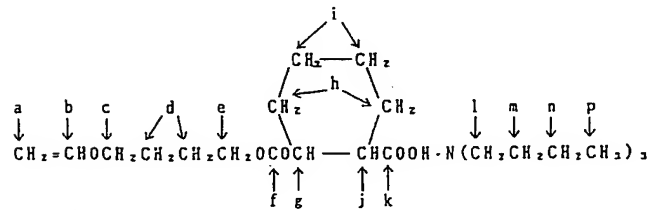
実施例 6 ~ 8

実施例 1 のトリエチルアミンに代えて下記の
塩基を使用したほかは実施例 1 と同様の手順で
本発明のビニルエーテル(I)を製造した。FT-MNR
分析の結果を共に記す。

(実施例 6)

塩基：N-ジメチルベンジルアミン (135 g =
1.0モル)

本発明のビニルエーテル(I)：



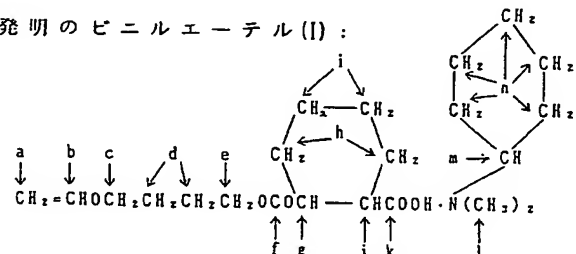
δ (ppm) = 85.8(a)、151.9(b)、67.4(c)、
25.8-26.1 (d)、63.2(e)、173.3(f)、
43.3(g)、26.7(h)、24.1-25.8 (i)、
43.8(j)、176.3(k)、52.5(l)、27.4(m)
20.7(n)、14.0(p)

収率：100%

(実施例 8)

塩基：N-ジメチルシクロヘキシルアミン
(127 g : 1.0モル)

本発明のビニルエーテル(I)：



δ (ppm) = 86.8(a)、152.8(b)、68.3(c)、
26.0-26.5 (d)、64.3(e)、174.4(f)、
44.2(g)、28.6(h)、25.0-25.8 (i)、
44.8(j)、177.5(k)、40.1(l)、64.0(m)
26.5-28.2 (n)

収率：100%

実施例 9

実施例 1 のトリエチルアミン量を第 1 表に示す量に変更したほかは実施例 1 と同様の手順で本発明のビニルエーテル(I)を製造した。FT-NMR で分析した収率を第 1 表に示す。

さらに、えられた反応生成物の 20℃ および -20℃ で保存したときの分解率 (%) を ^{13}C -NMR によって調べた。結果を第 1 表に併記する。

(以下余白)

第 1 表

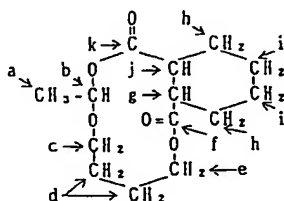
実験番号	トリエチルアミンの量(酸無水物に対するモル%)	ビニルエーテルの収率 (%)		分解率 (%)	
		(I)	(I) + (II)	20℃で3時間後	-20℃で24時間後
1	100	100	100	0	0
2	50	50	97	5	2
3	10	10	85	9	3
4	1	1	89	13	5
5	0.3	0.3	84.7	26	7
比較例 1	0	0	0	-	-

比較例 1

1000ml のフラスコに無水 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸 154g (1.0モル) およびアセトン 40g からなる溶液を入れ、磁気攪拌機で 5 分間攪拌した。

この混合物を氷水で 0 ~ 10℃ になるように冷却しながら、ヒドロキシブチルビニルエーテル 116g (1.0モル) を 2g/分の割合で滴下した。

反応混合物の FT-NMR 分析を行なったところ、ビニル基の炭素原子のシグナルがなく、下記の分子内環化物が生成していることがわかった。



δ (ppm) = 19.5(a)、94.8(b)、67.1(c)、
25.0 - 25.2(d)、62.8(e)、171.6(f)、

41.4(g)、24.3-24.6 (h,i)、41.5(j)、
171.7(k)

実施例 10

実施例 9 の実験番号 5 の条件でえられた反応生成物 (ビニルエーテル(I) / (II) = 0.1/84.9 : モル比) に第 2 表に示す塩基を加えてビニルエーテル(II)をビニルエーテル(I)に変換し、実施例 9 と同様にして分解率を調べた。結果を第 2 表に示す。

(以下余白)

第 2 表

実験番号	増 種	基③ ビニルエステル(II) に対するモル比	pKa	分解率 (%)	
				20℃で3 時間後	-20℃で24 時間後
6	水酸化ナトリウム	1.0	—	0	0
7	アンモニア	1.0	9.25	0	0
8	トリエタノールアミン	1.0	7.762	0	0
9	トリブチルフルオロスフィン	1.0	8.4	0	0
10	ビリン	1.0	5.22	21	8
11	ジメチルホルムアミド	1.0	< 6	18	6
12	アニン	1.0	4.596	20	7

下、VAという) 78 g (0.39 モル) およびヒドロキシブチルビニルエーテル (以下、HBVEという) 62 g (0.53 モル) を仕込んだ。脱気後、クロロトリフルオロエチレン (以下、CTFEという) 140 g (1.20 モル) を加え、300回転／分の割合で撹拌しながらオートクレーブを加熱し、液温が65℃になったところで30 g のジグライムに溶解した 3.2 g のアゾビスイソブチロニトリル (以下、AIBNという) を窒素圧で圧入した。このときのオートクレーブの圧力は、8.2 kg / cm² であった。

その後、同温度で圧力が 1.0 kg / cm² に低下するまで撹拌を続け (約12時間)、オートクレーブを水で室温まで冷却し、気相部を窒素で置換した。共重合体濃度が48重量%の反応混合物がえられた (共重合体収量: 336 g)。

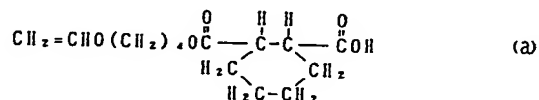
反応混合物を石油ベンジン中に投じ、沈澱 (共重合体) を洗浄後、乾燥した。元素分析、赤外吸収分析および核磁気共鳴分析によると、共重合体は、CTFE50.5モル%、式(a)または(b)で

特開平1-110645 (13)

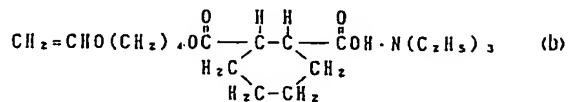
第2表から明らかなように、pKa が6未満の塩基性化合物ではその塩基性が弱いためビニルエーテル(II)の安定化への寄与が小さいことがわかる。

実施例11

撹拌機を備えた容積1000mlのガラス製オートクレーブにジグライム 145 g、イソプロピルアルコール (以下、IPA という) 175 g、式(a):



で表わされる化合物 63 g (0.23 モル)、式(b):



で表わされる化合物 9.6 g (0.026モル)、炭素原子数10のアルキル基を有するカルボン酸のビニルエステル [シェル化学社製ベオバ10 (以

表わされるビニルエーテル合計11.0モル%、HBVE22.5モル%およびVA16.0モル%からなるものであった。数平均分子量 (GPC で測定) は25,000であった。

実施例12~25および比較例2~4

実施例11の単量体、溶媒および開始剤 (ならびにそれらの量比) を第3表に記載した単量体、溶媒および開始剤 (ならびにそれらの量比) に変更したほかは実施例11と同様の手順で共重合体を製造した。

第3表に共重合体の収量、収率および数平均分子量を示す。

(以下余白)

第 3 表

実施例 番号	単 量 体 (g)	溶 媒 (g)	開始剤 (g)	温 度 (℃)	時 間 (hr)	収 益 (g)	収 率 (%)	数平均 分子量
12	CTFE/①/② (105.5 / 228.2 / 25.4)	IPA/ジグライム (175.0 / 175.0)	AIBN (2.5)	65	10.0	340.0	97.1	12,000
13	CTFE/①/②/HBVE (131.7 / 142.3 / 15.8 / 65.6)	IPA/ジグライム (290.5 / 59.5)	AIBN (3.1)	65	11.0	332.0	94.9	22,000
14	CTFE/①/②/EVE (141.1 / 153.5 / 17.1 / 43.8)	エタノール/キシレン (175.0 / 175.0)	AIBN (3.3)	65	10.5	333.2	95.2	70,000
15	CTFE/①/②/EVE/HBVE (161.9 / 77.0 / 8.8 / 33.0 / 72.5)	IPA/ジグライム (290.5 / 59.5)	AIBN (3.8)	65	11.0	336.7	96.2	25,000
16	CTFE/③/④/VA/HBVE (141.1 / 98.6 / 11.0 / 48.0 / 56.2)	IPA/ブチルセロソルブ/ジグライム (175.0 / 87.5 / 87.5)	AIBN (3.3)	65	13.0	338.8	96.8	8,000
17	CTFE/③/⑥/VA/HBVE (140.4 / 54.6 / 6.1 / 95.4 / 55.9)	IPA/ブチルセロソルブ/ジグライム (175.0 / 87.5 / 87.5)	AIBN (3.3)	65	12.0	333.3	95.2	38,500
18	CTFE/①/VA/HBVE (139.0 / 97.4 / 77.9 / 62.3)	IPA/ジグライム (175.0 / 175.0)	AIBN (3.2)	65	13.0	328.3	93.8	46,000
19	TFE/①/②/VA/HBVE (125.2 / 63.1 / 7.0 / 99.1 / 58.1)	IPA/ブチルセロソルブ/ジグライム (140.0 / 105.0 / 105.0)	AIBN (3.4)	65	13.0	331.1	94.6	91,000
20	CTFE/①/②/BVE/HBVE (160.7 / 69.6 / 7.7 / 82.8 / 32.0)	エタノール/MIBK/キシレン (35.0 / 140.0 / 175.0)	AIBN (3.7)	65	12.0	339.2	96.9	18,000
21	CTFE/①/②/4FVE/HBVE (147.0 / 31.2 / 3.5 / 139.6 / 29.3)	酢酸ブチル/酢酸エチル/ブチルセロソルブ (210.0 / 105.0 / 35.0)	AIBN (3.4)	65	12.0	341.3	97.5	152,000

22	CTFE/①/②/CHVE/HBVE (160.0 / 34.7 / 3.9 / 121.0 / 31.9)	エタノール/MIBK/キシレン (35.0 / 35.0 / 280.0)	AIBN (3.7)	65	12.0	342.3	97.8	88,000
23	CTFE/VdF/①/②/M5FP (50.2 / 137.8 / 36.2 / 4.0 / 23.3)	R-113/水 (325.5 / 225.0)	IPP (4.9)	40	20	234.3	93.7	29,000
24	CTFE/② (105.5 / 313.6)	IPA/ジグライム (175.0 / 175.0)	AIBN (2.5)	65	10.0	337.9	97.1	11,500
25	CTFE/①/② (105.5 / 251.0 / 2.54)	IPA/ジグライム (175.0 / 175.0)	AIBN (2.5)	65	10.0	319.0	91.1	9,800
比較例 2	CTFE/①/② (105.5 / 253.3 / 0.25)	IPA/ジグライム (175.0 / 175.0)	AIBN (2.5)	65	10.0	274.9	78.5	21,000
3	CTFE/⑦ (105.5 / 316.0)	IPA/ジグライム (175.0 / 175.0)	AIBN (2.5)	65	10.0	86.8	24.8	5,800
4	CTFE/⑧ (105.5 / 310.6)	IPA/ジグライム (175.0 / 175.0)	AIBN (2.5)	65	10.0	224.7	64.2	8,900

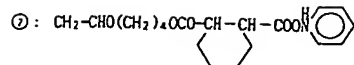
(注) 表中の略号はつぎの(1)単量体、(2)溶媒または(3)開始剤を意味する。

(1) TFE: テトラフルオロエチレン、VdF: フッ化ビニリデン、EVE: エチルビニルエーテル、BVE: n-ブチルビニルエーテル、CHVE: シクロヘキシルビニルエーテル、4FVE: 2,2,3,3-テトラフルオロプロピルビニルエーテル、HBVE: ヒドロキシブチルビニルエーテル、M5FP: $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、

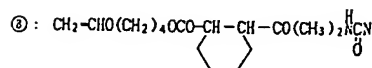
①: $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_4\text{OCO}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{11})-\text{COOH}$ 、

②: $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_4\text{OCO}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{11})-\text{COOH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、③: $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_4\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、④: $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_4\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、

⑤: $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{11})-\text{COOH}$ 、⑥: $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{11})-\text{COOH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、



(実験番号10)



(実験番号11)

(2) MIBK: メチルイソブチルケトン、R-113: トリクロロトリフルオロエタン、
 (3) IPP: ジイソプロピルパーオキシジカーボネート

〔発明の効果〕

本発明のカルボキシシル基の塩を含有するビニルエーテルは、一般のビニルエーテルと同様の反応性を有し、他のエチレン性不飽和化合物（たとえば、フルオロオレフィン、ビニルエステル、ビニルエーテルなど）と共重合可能であるので、これを利用するとカルボキシシル基を含有する共重合体をうるることができる。えられた共重合体は、親水性、顔料分散性、基材との密着性などに優れ、水性塗料、電着塗料などに利用することができる。

また、本発明のビニルエーテルおよびそれを含むモノマー組成物によれば、分子内環化物反応が抑制され、保存安定性が改善され、上記重合用モノマーとして好適なものである。

さらに本発明の含フッ素共重合体は、従来とは異なり、その製造に使用する溶媒に特に制限はない。また、カルボキシシル基を含フッ素共重合体に均一に含有させることができるので、この含フッ素共重合体は、塗料として優れた性能

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

C 08 F 216/14

MK Z

8620-4J

優先権主張

③昭62(1987)7月29日③日本(JP)③特願 昭62-189590

③昭62(1987)7月29日③日本(JP)③特願 昭62-189591